

① BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

② Off nlegungsschrift  
① DE 3030572 A1

⑤ Int. Cl. 3:  
C08 G 18/79  
C 08 G 18/28

② Aktenzeichen: P 30 30 572.7  
② Anmeldetag: 13. 8. 80  
④ Offenlegungstag: 18. 3. 82

Erfindungsbereich

⑦ Anmelder:  
Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl, DE

⑦ Erfinder:  
Disteldorf, Josef, Dipl.-Chem. Dr.; Gras, Rainer,  
Dipl.-Chem. Dr.; Hübel, Werner, Dipl.-Chem. Dr.; Wolf,  
Elmar, Dipl.-Chem. Dr.; Schnurbusch, Horst, Dipl.-Chem.  
Dr., 4690 Herne, DE

DE 3030572 A1

⑤ Verfahren zur Herstellung von uretdiongruppenhaltigen Polyadditionsprodukten sowie die danach hergestellten Produkte

DE 3030572 A1

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von uretdiongruppenhaltigen Polyadditionsprodukten aus uretdiongruppenhaltigem Isophorondiisocyanat und Diolen, dadurch gekennzeichnet,  
5 daß man ein uretdiongruppenhaltiges Isophorondiisocyanat, das in der Hitze zu 98 % in Isophorondiisocyanat rückspaltbar ist, mit Diolen in einem NCO/OH-Verhältnis von 1:0,5 - 1:0,9 bzw. 0,5:1 - 0,9:1 umsetzt, und das so erhaltene Additionsprodukt gegebenenfalls  
10 ganz oder teilweise mit Monoalkoholen bzw. Monoaminen umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
15 daß als Dirole Ethylenglykol, Butandiol-(1,4), Hexandiol-(1,6), Diethylenglykol, 3-Methylpentadiol-(1,5) eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
20 daß als Monoalkohole Methanol, Ethanol, 2-Ethylhexanol, Butanol, Cyclohexanol eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
25 daß die Reaktionskomponenten in Lösung umgesetzt werden, und nach erfolgter Umsetzung das Lösungsmittel entfernt wird.
5. Urettdiongruppenhaltige Polyadditionsprodukte aus uretdionhaltigem Isophorondiisocyanat, das in der Hitze zu 98 % in Isophorondiisocyanat rückspaltbar ist, und Diolen und gegebenenfalls Monoalkohole bzw. Monoamine, hergestellt nach den Ansprüchen 1 - 4.  
30

- 2 -

Verfahren zur Herstellung von uretdiongruppenhaltigen Polyadditionsprodukten sowie die danach hergestellten Produkte

Uretldiongruppen aufweisende Polyadditionsprodukte sind bekannt und werden z.B. in der DE-OS 2 420 475 beschrieben. Solche Verbindungen werden durch Reaktion von einem Uretldion aus z.B. Toluylendiisocyanat oder Hexamethylendiisocyanat und Diolen oder Diaminen erhalten. Zur Herstellung der in der DE-OS 2 420 475 beanspruchten Uretldiongruppen aufweisenden Polyadditionsverbindungen soll auch das Uretldion des Isophorondiisocyanats geeignet sein; es finden sich allerdings weder Beispiele noch nähere Erläuterungen.

Das Fehlen der Beispiele und dergleichen ist nicht überraschend, da die Voraussetzung für die Herstellung der genannten Uretldiongruppen aufweisenden Polyadditionsverbindungen darin besteht, daß das zur Kettenverlängerung mit Diolen eingesetzte Uretldion-Diisocyanat eine NCO-Funktionalität von 2 besitzt. Bei einer NCO-Funktionalität des Uretldion-Diisocyanats von >2 muß bei dessen Umsetzung mit z.B. Diolen bereits mit mindestens teilweiser Gelierung gerechnet werden.

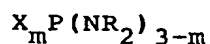
Mit den zum Stand der Technik zählenden Dimerisierungskatalysatoren (tert. Phosphine) war es nämlich bis jetzt gar nicht möglich, ein isocyanuratfreies Uretldion des Isophorondiisocyanats (IPDI) herzustellen. Ein nach der DE-OS 1 670 720 bzw. DE-OS 1 934 763 hergestelltes Uretldion-Isophorondiisocyanat enthält je nach Reaktionsbedingungen noch ca. 20-40 Gew.% des trimeren IPDI (Isocyanurat-Isophorondiisocyanat) im Gemisch.

Für eine gezielte Weiterreaktion mit z.B. Diolen zur Herstellung von wertvollen Ausgangsverbindungen für die Polyurethanchemie kommt ein solches isocyanurathaltiges Uretldion-Isophorondiisocyanat nicht in Frage.

Diese gezielte Weiterreaktion wurde erst durch Einsatz eines reinen isocyanuratfreien Uretldions aus Isophorondiisocyanat möglich. Die Herstellung dieses in reiner Form und nicht als

-2-3-

Gemisch mit Isocyanurat vorliegenden Uretdions, das in der Hitze zu über 98% in Isophorondiisocyanat rückspaltbar ist, ist nicht Gegenstand dieser Patentanmeldung. Sie erfolgt dadurch, daß man Isophorondiisocyanat gegebenenfalls in einem inerten organischen Lösungsmittel mit Hilfe eines Katalysators der allgemeinen Formel



10 wobei

$m = 0, 1, 2$

X: Cl, OR, R

15

R: gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aryl-, gegebenenfalls alkylsubstituierte Cycloalkylreste und 2(R-1 H) Bestandteile eines gemeinsamen Ringes bedeuten

bei Temperaturen von 0-80°C vorzugsweise 10-30°C, dimerisiert, und das gebildete 1,3-Diazacyclobutandion-2,4 nach einem Umsatz von 5-70, vorzugsweise 20-50%, ohne vorgehende Desaktivierung des Katalysators aus dem Reaktionsgemisch durch Dünnschichtdestillation als Rückstand sowie Katalysator und Monomeres als Destillat isoliert.

Das so hergestellte Uretdion des IPDI ist bei Raumtemperatur hochviskos ( $> 10^6$  m Pas; bei 60°C  $13 \cdot 10^3$  m Pas; bei 80°C  $1,4 \cdot 10^3$  m Pas). Sein NCO-Gehalt liegt im Bereich von 16,8-18% NCO; d.h. daß mehr oder minder hohe Anteile an Polyuretdionen des IPDI im Reaktionsprodukt vorliegen müssen. Der Monomergehalt liegt bei  $< 1\%$ . Der NCO-Gehalt des Reaktionsproduktes nach dem Erhitzen auf 180-200°C beträgt 37,1-37,7% NCO.

Bei der Umsetzung des Uretdions mit den Diolen soll das NCO/OH-Verhältnis von Uretdion-Isophorondiisocyanat und Diol 1:0,5-1:0,9 bzw. 0,5:1-0,9:1 betragen. Je nach diesem Verhältnis enthalten diese Uretdionpolyadditionsprodukte endständig freie NCO-Gruppen oder - für besondere Fälle - endständige OH-Gruppen.

40 Für bestimmte Anwendungen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, bei den Uretdion-Isophorondiisocyanat/Diol-Polyadditionsaddukten die endständigen NCO-Gruppen ganz oder wenig-

stens teilweise mit Monoalkoholen, primären oder sekundären Monoaminen umzusetzen.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von uretdiongruppenhaltigen Polyadditionsprodukten aus uretdiongruppenhaltigen Isophorondiisocyanat und Diolen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein uretdiongruppenhaltiges Isophorondiisocyanat, das in der Hitze zu 98% in IPDI rückspaltbar ist, mit Diolen in einem NCO/OH-Verhältnis von 1:0,5-1:0,9 bzw. 0,5:1-0,9:1 umsetzt, und das so erhaltene Additionsprodukt gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Monoalkoholen bzw. Monoaminen umsetzt.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind die wie beansprucht hergestellten uretdiongruppenhaltigen Polyadditionsprodukte aus uretdionhaltigem Isophorondiisocyanat, das in der Hitze zu 98% in IPDI rückspaltbar ist, und Diolen und gegebenenfalls Monoalkoholen bzw. Monoaminen.

Bei der Umsetzung von Urettdion-Isophorondiisocyanat mit dem Diol kann man dabei so verfahren, daß das Diol in einem Guß oder eben durch allmähliches Eintragen dem Urettdion-Isophorondiisocyanat zugeführt wird.

Beispiele derartiger zweiwertiger Alkohole sind Ethylenglykol, Propylen-(1,2) und -(1,3)glykol, 2-Ethyl-hexandiol-(1,3), Hexan-diol-(1,6), Oktandiol-(1,8), Neopentylglykol, 1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan, 3(4), 8(9)-Bishydroxymethyltricyclodecan, 2-Methylpropandiol-(1,3), 3-Methylpentandiol-(1,5), ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol und Dibutylenglykol. Bevorzugt findet Butylenglykol-(1,4) als verknüpfendes Diol zum Aufbau der erfindungsgemäßen Polyuretdion-Polyurethane Anwendung.

Bei der Umsetzung werden die Reaktionspartner in den angegebenen Mengenverhältnissen gemischt. Im allgemeinen wird, wie bereits angeführt, die Isocyanatkomponente vorgelegt und das Diol zugegeben. Die Reaktion kann in Substanz oder auch in Gegenwart geeigneter Lösungsmittel durchgeführt werden.

Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Benzol, Toluol, Methyl- bzw. Ethylglykolacetat, Dimethylformamid, Xylol und andere

aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe; auch Ketone, wie Aceton, Methylbutylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon und chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe sowie beliebige Gemische dieser und anderer inerter Lösungsmittel.

Die Umsetzung findet im allgemeinen bei Temperaturen von 50-120°C vorzugsweise 60-90°C statt. Die Reaktionskomponenten werden so lange bei den angegebenen Temperaturen erhitzt, bis alle OH-Gruppen unter Bildung von Urethangruppen umgesetzt sind. Dies dauert je nach Reaktionstemperatur 0,5-5 h. Es können auch die Isocyanatpolyaddition beschleunigenden Katalysatoren mitverwendet werden; bevorzugt finden organische Zinnverbindungen, wie Zinn-II-acetat, Zinn-II-octoat, Zinn-II-laurat, Dibutyl-zinnndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutyl-zinnmaleat oder Dioctylzinndiacetat als Katalysatoren Verwendung. Die Katalysatoren werden im allgemeinen in einer Menge zwischen 0,01 und 0,5 Gew.% bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Reaktanten, eingesetzt.

Die Aufarbeitung der Reaktionsansätze erfolgt in der Regel so, daß man die Polyuretdion-Polyurethane vom gegebenenfalls mitverwendeten Lösungsmittel befreit. Das kann durch einfaches Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erfolgen. Besonders geeignet zur Beseitigung des Lösungsmittels ist die Schmelzextrusion in einer Ausdampfschnecke.

Besonders vorteilhaft sind weiterhin Reaktionsprodukte, die durch Umsetzung der beschriebenen Uretidion-Isophorondiisocyanat/Diol-Additionsverbindungen mit Monoalkoholen erhalten werden. Die Reaktion der Additionsverbindungen mit den Monoalkoholen wird so durchgeführt, daß alle oder wenigstens ein Teil der NCO-Gruppen mit Monoalkoholen umgesetzt werden. Man geht so vor, daß man das Uretidion-Isophorondiisocyanat mit dem Diol unter den bereits beschriebenen Bedingungen zur Reaktion bringt und nach erfolgter Umsetzung nicht abkühlt, sondern unter Beibehaltung der Temperatur dem Reaktionsprodukt den Monoalkohol zugibt. Die Reaktionsmischung wird dann so lange weiter erhitzt, bis pro eingesetztes OH die äquivalente Menge NCO umgesetzt worden ist. Die Isolierung

rung der Reaktionsprodukte erfolgt ähnlich wie vorstehend  
 angeführt.

- 5 Geeignete einwertige Alkohole sind Methanol, Ethanol, n-Butanol, 2-Ethylhexanol, n-Decanol, Cyclohexanol. Die Uret-  
 dion-Polyadditionsprodukte mit Monoalkoholen eignen sich  
 im besonderen Maße als Bindemittelkomponente für PUR-Pul-  
 verlacke, die beim Härten kein Blockierungsmittel abspalten.
- 10 Anstelle der Monoalkohole können auch primäre oder sekundä-  
 re Monoamine eingesetzt werden. Als Monoamine eignen sich  
 z.B. n-Propylamin, n-Butylamin, n-Hexylamin, Dibutylamin,  
 Dicyclohexylamin.
- 15 Bei der Umsetzung der Uretdion-Polyadditionsprodukte mit  
 primären oder sekundären Monoaminen empfiehlt es sich, das  
 Amin portionsweise zuzugeben, da die  $\text{NH}_2/\text{NCO}$ -Reaktion sehr  
 schnell und mit großer Wärmetönung abläuft. Die Isolierung  
 der Reaktionsprodukte erfolgt wie vorher beschrieben.
- 20 Weitere vorteilhafte Polyadditionsverbindungen aus Uretdion-  
 Isophorondiisocyanat und Diolen sind solche mit endständigen  
 OH-Gruppen, d.h. daß das Uretdion mit dem Diol in ei-  
 nem NCO/OH-Verhältnis von 0,5:1-0,9:1 umgesetzt wird.
- 25 Bei den Polyadditionsprodukten, nämlich
1. Addukten mit endständigen freien NCO-Gruppen;
  2. solche deren NCO-Gruppen ganz oder teilweise mit  
 Monoalkoholen oder Monoaminen umgesetzt sind;
  3. solche mit endständigen OH-Gruppen
- 30 handelt es sich im allgemeinen um Verbindungen des Moleku-  
 largewichtsbereichs 900-5.000, vorzugsweise 1.000-3.000.  
 Die Polyadditionsprodukte weisen einen Schmelzpunkt von  
 80-140°C, vorzugsweise 100-130°C auf. Sie eignen sich ins-  
 besondere als Härter für Zerewittinoff-aktive Wasserstoff-  
 atome aufweisende höherfunktionelle (thermoplastische) Ver-  
 bindungen. In Kombination mit derartigen Zerewittinoff-ak-  
 tive Wasserstoffatomen aufweisenden Verbindungen bilden  
 die Polyadditionsprodukte oberhalb 140°C, vorzugsweise 160-  
 180°C zu hochwertigen Kunststoffen aushärtbare Systeme. Das  
 40 bedeutendste Anwendungsgebiet für derartige Systeme ist

ihre Verwendung als Bindemittelkomponente für PUR-Pulverlacke und Einkomponenten-Einbrennlacke.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sollen als Zwischenprodukt zur Herstellung von Kunststoffen, Lacken und Schaumstoffen Verwendung finden. Sie sind deshalb besonders wertvoll, weil sie wegen ihres niedrigen Dampfdruckes physiologisch ungefährlich sind. Besonders geeignet sind sie zur Herstellung von lösungsmittelhaltigen und lösungsmittelarmen Ein- und Zweikomponenten-PUR-Lacken, wie coil-coating- oder highsolid-Lacken, ferner PUR-Pulverlacken sowie lösungsmittelfreien Ein- und Zweikomponentenbeschichtungen.

Beispiel A: Herstellung des uretdiongruppenhaltigen Isophorondiisocyanats

100 Gew.T. Isophorondiisocyanat wurden mit 1 Gew.T. Tris-(dimethyl-amino)-phosphin versetzt und 20 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Der NCO-Gehalt dieses Gemisches nach dieser Zeit betrug 31 Gew.%, d.h., daß ca. 40% des eingesetzten Isophorondiisocyanats reagiert hatten. Anschließend wurde dieses Gemisch der Dünnschichtdestillation bei 130°C und 0,1 Torr unterworfen. Der Rückstand war katalysatorfrei und hatte einen NCO-Gehalt von 17,6%. Wurde der Rückstand 30-60 Minuten bei 180°C erhitzt, so stieg der NCO-Gehalt auf 37,1-37,7%. Dieser "sogenannte Heißwert" war ein direktes Maß für den Gehalt an Uretdiongruppen im Reaktionsprodukt.

Beispiel B: Herstellung der Isophorondiisocyanat-Uretdion-Addukte - Allgemeine Herstellungsvorschrift -

Das gemäß A 1 hergestellte Isophorondiisocyanat-Uretdiondiisocyanat wird vorgelegt, gegebenenfalls im Lösungsmittel wie Aceton, Methylenchlorid, Toluol oder Xylol und auf 50°-100°C erwärmt. Unter starkem Rühren und Inertgasatmosphäre fügt man dem Uretdiondiisocyanat das Diol so zu, daß die Reaktionstemperatur 110°C nicht übersteigt. Die Umsetzung, die durch titrimetrische NCO-Bestimmung kontrolliert wird, ist nach 2-5 h bei ca. 100°C beendet. Bei der teilweisen oder vollständigen Blockierung der freien NCO-Gruppen wird die erforderliche Menge Alkohol zugefügt, und bei 110°C die



- Reaktion zu Ende geführt. Der Reaktionsablauf wird ebenfalls mittels titrimetrischer NCO-Bestimmung kontrolliert. Nach Abkühlen, gegebenenfalls Absaugen und Trocknen und gegebenenfalls Zerkleinern der Reaktionsprodukte erhält man
- 5 schwach gelbliche, freifließende Pulver. Die IR-Spektren der Vernetzerprodukte weisen bei  $1.760-1.780\text{ cm}^{-1}$  die charakteristischen, intensiven Banden der Uretidiongruppen auf; je nach Blockierungsgrad sind keine oder nur schwach ausgeprägte NCO-Banden IR-spektroskopisch nachweisbar.

URETDION - ADDUKTE							
Ausgangskomponenten				Reaktionsprodukte			
Beispiel	IPDI-Uretidion Mol	Diol Mol	Monoalkohol Mol	Gesamt- NCO-%	Freie- NCC-%	Schmelzpunkt °C	DTA °C
1	2	1 B		25,11	7,6	81 - 86	41 - 55
2	3	2 B		22,14	4,6	93 - 96	45 - 57
3	4	3 B		20,5	3,3	98 - 102	49 - 60
4	5	4 B		19,4	2,5	100 - 106	47 - 61
5	4	5 B		11,8	<0,1	97 - 105	50 - 60
6	3	2 HD		21,1	4,4	76 - 81	45 - 55
7	4,5	3,5 HD		19,1	2,8	77 - 82	44 - 53
8	5	4 HD		18,9	2,4	80 - 85	47 - 58
9	3	2 MP		20,9	4,6	75 - 78	44 - 55
10	5	4 MP		18,6	2,7	80 - 84	47 - 57
11	4,5	3,5 NPG		19,3	2,7	81 - 86	48 - 57
12	4,5	3,5 DEG		19,2	2,8	78 - 80	42 - 51
13	4,5	3,5 EG		20,5	2,9	81 - 85	43 - 52
14	4	3 DMC		18,8	3,0	86 - 91	49 - 59
15	4,5	3,5 TMH		18,0	2,5	75 - 81	42 - 51
16	3	2 B	1 EH	16,68	1,05	104 - 108	55 - 65
17	3	2 B	2 EH	15,21	0,48	95 - 100	53 - 58
18	4	3 B	1 EH	17,81	1,62	110 - 115	56 - 61
19	4,5	3,5 B	1 EH	17,88	1,2	107 - 118	62 - 69
20	4,5	3,5 B	2 EH	16,2	0,2	104 - 110	60 - 70
21	4,5	3,5 B	2 M	16,8	0,4	108 - 117	58 - 67
22	4,5	3,5 B	2 E	16,7	0,3	106 - 111	59 - 68
23	4,5	3,5 EG	2 EH	16,4	0,35	108 - 119	61 - 71
24	4,5	3,5 HD	2 EH	15,8	0,51	102 - 107	58 - 63
25	4,5	3,5 MP	2 EH	15,7	0,41	101 - 109	57 - 66
26	4,5	3,5 B	1 M	18,1	1,3	110 - 115	62 - 78
27	4,5	3,5 B	2 DBA	15,3	0	117 - 123	65 - 77
B	Butandiol-1,4			EH	2-Ethylhexanol		
DBA	Dibutylamin			HD	Hexandiol-1,6		
DEG	Diethylenglykol			M	Methanol		
DMC	1,4-Bis-(hydroxymethyl)cyclohexan			MP	3-Methylpentandiol-1,5		
E	Ethanol			NPG	Neopentylglykol		
EG	Ethylenglykol			TMH	2,2,4(2,4,4)-Trimethylhexandiol-1,6		